

TÍTULO: “PRODUCCIÓN DE BIODIESEL A PARTIR DE UN RESIDUO DE LA INDUSTRIA AZUCARERA: LA CACHAZA”

Title: "Biodiesel production from Sugar Industry Residue: The mud"

**Ing. Reinier Feyt Leyva.** Profesor del Dpto. de Ingeniería Química de la Facultad de Química y Farmacia de la Universidad Central “Marta Abreu” de las Villas (UCLV) ([reinierfl@uclv.edu.cu](mailto:reinierfl@uclv.edu.cu)).

**Dra. Gretel Villanueva Ramos.** Profesora Auxiliar del Centro de Análisis de Procesos (CAP) de la UCLV. ([gretelv@uclv.edu.cu](mailto:gretelv@uclv.edu.cu)).

### Resumen

El trabajo está encaminado a la producción de un biocombustible renovable: Biodiesel, partiendo de la cera presente en un residuo de la industria azucarera: la cachaza; empleando para la extracción de la cera nafta comercial, y como agente transesterificante etanol extrafino. Se realizó una búsqueda bibliográfica para seleccionar la variante de producción más factible, así como las materias primas para llevar a cabo el proceso, donde la cera de cachaza, el etanol y el catalizador etóxido de sodio fueron las variantes más atractivas. Se valoró la posibilidad de realizar la extracción con solvente en dos etapas con corrientes cruzadas, resultando de esta un aumento de la producción de cera y de los rendimientos por litro de solvente usado. Se determinó la metodología para llevar a cabo la reacción de Transesterificación usando la catálisis básica con hidróxido de sodio como catalizador (1% peso de la cera), y el etanol con una concentración de 96°GL y con relaciones de alimentación al Reactor Discontinuo con Agitación, de 3,5 y 15 moles de etanol/mol de cera, resultando de esta última la formación de jabones durante la reacción. Además de la obtención de Biodiesel, como coproducto se obtienen los Alcoholes de Alto Peso Molecular (AAPM). La conversión de la cera resultó aceptable (73%), y la diferencia con los valores reportados, se debe a la presencia de agua en el etanol.

Palabras claves: *Cachaza, Biodiesel, Transesterificación.*

## **Abstract**

The work is directed to the production of a renewable biocombustible: Biodiesel, starting off of the wax present in a residue of the sugar industry, using commercial naphtha for the extraction of the wax, and superfine ethanol like transesterificant agent. A bibliographical research was realized to select the variant of more feasible production, as well as the raw materials to carry out the process, where the wax, the ethanol and the sodium etoxide catalyst, were the most attractive variants. The possibility was valued of realizing the extraction with in two stages with cross current, being from this an increase of the wax production and the yields by liter of solvent. The methodology was determined to carry out the reaction of transesterification using ethanol with a purity of 96°GL and relations of feeding to the Discontinue Reactor with Agitation, of 3,5 and 15 mol of ethanol/mol of wax, being from this last soap formation during the reaction. Besides the obtaining of Biodiesel, as coproduct were obtained the Fatty Acid Alcohol (AAPM). The conversion of the wax was acceptable (73%), and the difference with the reported values, must to the water presence in the ethanol.

Key words: *Mud, Biodiesel, Transesterification.*

## **Introducción.**

El Biodiesel es un producto que ha tomado relevancia a nivel internacional a partir de la crisis experimentada por los combustibles fósiles, producto de los problemas ambientales que trae consigo la combustión de estos, de su escasez y su creciente precio en el mercado. Este combustible alternativo, desde sus inicios y cada vez con mayor fuerza, ha despertado fuertes polémicas en todo el mundo, fundamentalmente acerca de las materias primas empleadas para su producción, algunas desventajas del proceso productivo y algunos inconvenientes en el funcionamiento del motor diesel. Se han estudiado diversas fuentes para la obtención del Biodiesel, la mayoría de las cuales atentan de una forma u otra al desarrollo alimenticio de los países, principalmente los menos desarrollados, que dependen en gran medida de la agricultura, disparando los precios de los granos y semillas, además elevan los costos de producción de los alimentos grandemente; esta es la causa fundamental de la crítica de los detractores de este combustible. Ante esta situación ha habido una ligera tendencia a la búsqueda de aceites provenientes de materias primas alternativas a los granos comestibles, entre las que se encuentran el uso de aceites de freír usados, algunas grasas animales, el cultivo de plantas resistentes a las condiciones extremas del clima y el suelo, de manera que no se afecte la disponibilidad de las tierras para la siembra de cultivos destinados a los alimentos. La búsqueda de estos sustratos más baratos, requiere complejos procesos de purificación para disminuir el contenido de humedad y de acidez, lo que hace que el proceso sea muchas veces no rentable [15]. Es por ello que desde hace dos años, en la Facultad de Química-Farmacia de la UCLV, se desarrolla un proyecto de aprovechamiento de residuales sólidos de la Industria Azucarera que incluye la posibilidad de obtención de Biodiesel y coproductos a partir de la cera de cachaza [7]. De esta manera se utiliza un residuo de la Industria Azucarera para la obtención de un combustible renovable, con muchas potencialidades de ser aprovechado en la reducción del combustible consumido por los propios medios de transporte de la Empresa Azucarera donde se inserte una planta para su producción, o para el consumo de combustible de la Comunidad donde se encuentre situada el Central Azucarero, teniendo esto un elevado impacto económico, ambiental y por supuesto social, representando para la Empresa Azucarera y/o Comunidad un ahorro de combustible, con el consecuente ahorro económico, además de aumentar los puestos de trabajos, disminuir los gases contaminantes productos de la combustión de combustibles fósiles y aprovechar un residuo del proceso de fabricación del azúcar; el cual puede ser utilizado como abono orgánico después de la extracción de la cera que este presenta. La cera de la caña es una fuente de ácidos grasos que no ha sido objeto de atención a nivel mundial para la producción de este combustible renovable, los ésteres de ácidos grasos presentes pueden ser transformados mediante una reacción química a alquil-ésteres (Biodiesel). La cantidad de cera presente en la cachaza oscila alrededor del 12% peso [12,14] y presenta algunas ventajas para su empleo como sustrato pues su costo es muy bajo debido a que provienen de un residuo agroindustrial, tiene bajo contenido de ácidos grasos libres que pueden perjudicar la reacción y presenta una gran disponibilidad en nuestro país. Una de las limitaciones en la producción de Biodiesel, está dada por los altos precios de los aceites convencionales y por las etapas de purificación de los productos secundarios. La utilización de la cera de cachaza como fuente para la producción de Biodiesel es una forma de obtener un biocombustible sin utilizar como materia prima fuentes de alimentos, ni emplear tierras para el cultivo de materias primas con este fin. El objetivo general del trabajo es obtener la metodología para la producción de Biodiesel a partir de la cera de cachaza y etanol extrafino a nivel de laboratorio.

### Fundamentación teórica.

Según la definición de American Standards for Testing and Materials (ASTM), el concepto de Biodiesel es: Ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de lípidos renovables tales como aceites vegetales y que se emplea en los motores de ignición por compresión (motores diesel) o en calderas [9]. Otros autores lo definen como un combustible alternativo producido a partir de materias de base renovables, como los aceites vegetales, es un combustible líquido no contaminante y biodegradable. Químicamente son ésteres de metilo o de etilo, con cadenas largas de ácidos grasos [6], ver fig. 1. El Biodiesel se produce a partir de los aceites vegetales y animales convirtiendo estos a ésteres de etilo, a través de una reacción química denominada transesterificación, usando etanol o metanol en presencia de un catalizador básico o ácido. La Transesterificación (o alcoholisis) de un éster es un intercambio parcial de grupos mediante una reacción reversible catalizada por una pequeña cantidad de etóxido de sodio, representado por el equilibrio de la ecuación 1 [2].

La reacción se lleva a cabo entre 25 y 80°C, con agitación mecánica, y empleando un exceso de alcohol para que la reacción se verifique en el sentido de la formación de productos, aumentando la conversión alcanzada en el equilibrio [4, 2, 3], aunque existen diferentes vías de producción con diferentes tipos de materias primas y catalizadores, como enzimas, resinas de intercambio iónico, catalizadores sólidos, y fluidos supercríticos [8].

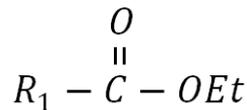
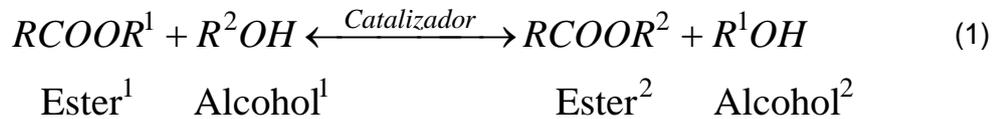


Fig. 1. Fórmula general del Biodiesel



Además del Biodiesel (alquil-ésteres), en la reacción de transesterificación, se obtiene un producto de un alto valor agregado: la glicerina o los alcoholes de alto peso molecular (AAPM), de acuerdo a la materia prima empleada; estos pueden ser comercializados, ayudando a la factibilidad económica de la planta. En nuestro caso como se emplea una materia prima que está constituida por ésteres de ácidos grasos de cadena larga y alcoholes de alto peso molecular, se obtiene como coproducto de la reacción alcoholes de alto peso molecular. Al contrario de los aceites vegetales y grasas animales, la cera de cachaza, no es un triglicérido, sino una mezcla de ésteres (97-98%) de cadena larga, de ácidos grasos y alcoholes grasos, donde ambos grupos son de elevado peso molecular (Fig. 2). La hidrólisis de este tipo de cera da un ácido y un alcohol, cada uno de los cuales habitualmente contienen de 16 a 30 átomos de carbono y en algunos casos más [2]. Muchos autores han realizado estudios sobre la composición química de la cera de cachaza, Torres (1993), coincidiendo con Evora (1987) y Guerrero (1998), reporta que contiene 35,5 % de ácidos y 60 % de materia no saponificable (alcoholes). Los ácidos que mayormente se encuentran en la cera son: ácido Linoléico (38,1%), ácido palmítico (29,2%), ácido oléico (20%), entre otros; y los alcoholes de elevado peso molecular son: 1-Octacosanol, Triacontanol (alcohol Melésico), Eicosanol, Tertracosanol, y Hexacosanol, entre otros muchos [12]. En la ecuación 2 se representa la reacción específica de un éster de ácido graso de la cera de cachaza.



## **Métodos y condiciones experimentales.**

El trabajo en el laboratorio se basó en cuatro etapas fundamentales.

- ✓ Determinación de las propiedades físicas de la cachaza.
- ✓ Extracción de la cera con solvente orgánico.
- ✓ Evaporación del solvente.
- ✓ Reacción de transesterificación.
- ✓ Separación de los productos.

La humedad de la cachaza se determinó por el método de secado en una estufa hasta que el peso de las muestras se mantiene constante, se determinó además la densidad aparente de la cachaza así como la curva de humedad vs densidad, por métodos simples convencionales. Estas propiedades se determinaron para cálculos posteriores.

La extracción de la cera se realizó mediante un proceso de extracción sólido-líquido (lixiviación) empleando como solvente orgánico nafta comercial. Se realizó la extracción en una etapa y posteriormente en dos etapas en corrientes cruzadas con flujo fresco de cachaza en cada una. La extracción en una etapa se realizó en un recipiente enchaquetado de 5 L con control de temperatura, mezclando 180 g de cachaza con 3,75 L de nafta, Fig. 4. Con el objetivo de demostrar la capacidad extractiva del solvente y de concentrar este, en los dos últimos experimentos se realizó el proceso en dos etapas, logrando con esto enriquecer más la nafta antes de entrar en la etapa de evaporación del solvente, en este caso se trabajó con 360 g de cachaza en cada etapa y 7,50 L de nafta, para esto se empleó un recipiente enchaquetado de 10 L. Los parámetros óptimos para esta etapa, ya han sido encontrados por varios autores [14]. Los valores empleados fueron: temperatura de 75°C, 1 atm, relación de alimentación 20,83 L de nafta por Kg de cachaza, tiempo de operación 1 h y velocidad de agitación de 700 rpm.

Luego de la etapa de extracción, se realiza una etapa de separación del solvente mediante una etapa de evaporación al vacío. Para lograr esto se empleó un Roto-evaporador al vacío donde la temperatura máxima alcanzada es de 65°C, esto se debe a que la nafta tiene una temperatura de ebullición entre 138–178°C, y al ser la cera de cachaza un compuesto orgánico propenso a la descomposición térmica, al deterioro químico y a las consiguientes pérdidas de sus propiedades no es posible realizar un proceso de evaporación a una temperatura mayor de 90-95°C, por lo que se emplea este sistema de vacío, para separar completamente la cera del solvente.

Para la Reacción de Transesterificación se empleó un Reactor Discontinuo Agitado (RDA) con control de temperatura, Fig. 5. Los reactivos empleados fueron: etanol extrafino (96°C), cera de cachaza y etóxido de sodio como catalizador de la reacción. Para la preparación del catalizador se empleó NaOH anhidro (99% pureza) y etanol extrafino en una proporción 0,0156 g de cera por ml de etanol, la cantidad empleada del catalizador en la reacción fue de 3 ml de etóxido por g de cera. La reacción se llevó a cabo en las siguientes condiciones: temperatura de 70°C, 1 atm, tiempo de reacción 4 h, velocidad de agitación 200 rpm, las relaciones de alimentación del etanol y el cera en base mol fueron 3,5 y 15 mol de etanol por mol cera, esta última buscando aumentar la conversión en el equilibrio con un exceso superior de etanol. Estos parámetros de reacción fueron seleccionados en base a trabajos publicados en revistas de alto impacto relativos al estudio de la reacción de obtención de biodiesel [1, 3, 8]. En total se realizaron 4 experimentos con réplicas cada una de ellos. Dos con una relación molar de etanol/cera de 3,5 (experimento 1 y 3) y los otros dos con una relación molar de 15 (experimento 2 y 4).

Los productos de la reacción se dejan enfriar hasta una temperatura ambiente, y luego se le añade un solvente orgánico, que puede ser la nafta, para separar los alcoholes grasos obtenidos en la reacción. Posteriormente se filtran al vacío los alcoholes y se procede a un lavado de los mismos con etanol y otro lavado final con acetona. La fase líquida se lleva al Roto-evaporador para separar los restos de etanol que no reaccionó y la nafta añadida para extraer los alcoholes de alto peso molecular.

Equipos principales empleados en el Laboratorio.

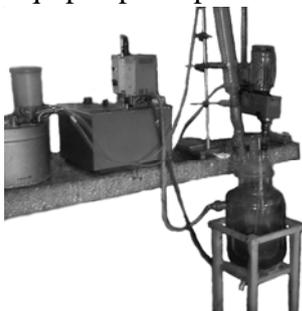


Fig. 4. Equipo de extracción de la cera.



Fig. 5. RDA

### Resultados y discusión.

Las propiedades de la cachaza resultaron ser: humedad de 13,25 %, densidad aparente de 141,92 Kg/m<sup>3</sup>, se determinó la curva de humedad vs densidad representada por la Fig. 6, además estudios de varios autores [13], arrojaron que la cantidad de cera presente en la cachaza es de 12% base seca.

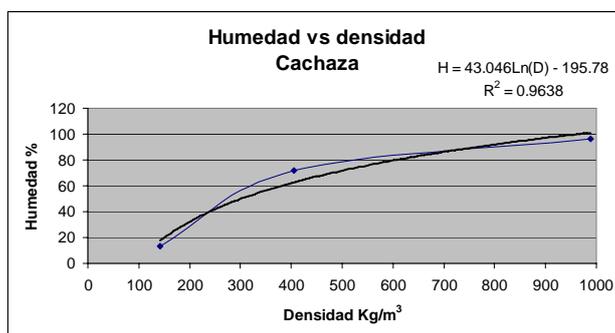


Fig. 6. Humedad vs densidad de la cachaza

Los resultados obtenidos en la etapa de extracción, incluyendo a la evaporación del solvente se exponen en la tabla 1.

El rendimiento dado en g de cera/g de cachaza se comportó superior a los valores esperados y evidentemente los valores de las experiencias 4 y 5, son ligeramente inferiores a las primeras experiencias debido a que en la segunda etapa de extracción de estos experimentos, el solvente que se pone en contacto con la nueva partida de sólido tiene cierta cantidad de soluto disuelto, haciendo esto que la fuerza impulsora de la transferencia de masa (diferencia de concentración), sea menor en este caso, disminuyendo la capacidad extractiva del solvente.

Tabla 1. Resultados obtenidos en la extracción de la cera

Experiencias	1*	2*	3*	4**	5**
Cantidad de cera extraída (g)	18,50	18,32	19,01	70,56	<b>72,15</b>
Rendimiento (g de cera/g de cach.)	0,103	0,102	0,106	0,098	<b>0,100</b>
<b>Rendimiento (g de cera/L de nafta)</b>	<b>4,93</b>	<b>4,89</b>	<b>5,07</b>	<b>9,41</b>	<b>9,62</b>
Pérdidas de solvente en extractor (%)	10,40	7,73	9,33	8,00	<b>8,67</b>
Pérdidas de solvente en evaporador (%)	14,88	15,90	17,35	15,22	<b>15,00</b>
Fracción masa de soluto en nafta (%)	0,73	0,70	0,74	1,35	<b>1,38</b>
% de extracción	95,16	94,24	97,79	90,74	<b>92,79</b>
*Se realizaron con el equipo de 5L y en una etapa					

Por otra parte en el rendimiento expresado en g de cera/L de cachaza, los valores mayores obtenidos en los experimentos 4 y 5 están acorde con el análisis anterior, y demuestran que con la misma cantidad de nafta en dos etapas es posible extraer casi el doble de lo extraído en una sola etapa, requiriéndose menor cantidad de solvente para obtener determinada cantidad de cera influyendo esto en la reducción del costo de operación por concepto de ahorro de solvente. Se determinó el porcentaje de extracción de la cera resultando una media de 94,14%. Este es un valor superior al supuesto, el cual estaba entre 80-85%. Es un resultado que valida los parámetros óptimos empleados para la misma y la mejora en cuanto a resultados obtenidos anteriormente probablemente se deba al mejor grado de agitación en el recipiente, la inclusión de un condensador de doble tubo para los vapores de solvente que se evaporan en el equipo, los cuales son recirculados nuevamente al mismo y al tratamiento aplicado a la cachaza antes de entrar al equipo (secado, reducción de tamaño y tamizado).

Los resultados que se obtuvieron a partir de la reacción de la cera de cachaza con etanol extrafino (96°GL), en presencia de catalizador básico se muestran en la tabla 2, donde cada columna muestra la media de las dos réplicas realizadas de cada experiencia. Los experimentos 1 y 3, se realizaron con una relación molar de etanol/cera de 3,5 y el 2 y 4 con una relación de 15.

Tabla 2. Resultados obtenidos de la Reacción de Transesterificación.

	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4
Biodiesel	42,64 g	0	48,48 g	0
Alcoholes grasos (AAPM)	11,742 g	0	12,67 g	0
Formación de jabones	Despreciable	Inaceptable	Despreciable	Inaceptable
Conversión alcanzada ( $X_A$ )	72,44%	0	73,89%	0

Como resultado de las experiencias 1 y 3 se observó la formación de un sólido cristalino de color beige claro (Fig. 7) con similar apariencia que los alcoholes de alto peso molecular, obtenidos en trabajos anteriores, además el producto obtenido después de la evaporación, presentó una mejor fluidez que la cera utilizado en la reacción. Por otra parte no se observó la presencia de jabones durante la reacción, siendo estas características, junto con la precipitación de los alcoholes grasos una señal de la verificación de la reacción de transesterificación. En la experiencia 2, la reacción no se verificó, debido a la formación de jabones que entorpecieron la transesterificación, consumiendo para ello el catalizador y los ácidos grasos presentes, se observó un aumento de la viscosidad, lo que impide el mezclado efectivo entre los reactantes y con

ello el transcurso de la reacción. La experiencia 4 se realizó para confirmar la experiencia 2, se disminuyó la cantidad de catalizador a la mitad, manteniendo constante la relación etanol/cera, para evitar la formación de jabones por exceso de etóxido. En el experimento 4, se obtuvieron los mismos resultados que en el experimento 2; esto significa que la formación de jabones probablemente se deba a la presencia de agua debido al exceso de alcohol adicionado en la reacción, y no a la cantidad de catalizador añadida. El agua presente en la reacción, favorece la reacción de saponificación de la cera, la cual disminuye grandemente la conversión y a menudo puede ser fatal para esta, con la formación de jabones; así, los ácidos grasos libres presentes se están transformando en un producto de bajo valor e intervienen en la reacción. Mediante los resultados de los experimentos 1 y 3, es posible concluir que se puede elaborar Biodiesel a partir de un alcohol de 96°GL utilizando un exceso de etanol de alrededor de 3,5 mol de etanol/mol de cera, para asegurar conversiones altas en el equilibrio, siempre que no se sobrepase el límite máximo de exceso de etanol hallado (menor de 15 mol de etanol/mol de cera). Las conversiones alcanzadas son menores que las esperadas (95-98%), aunque estos valores, se alcanzaron con etanol anhidro, siendo esto (la presencia de agua), una de las causas de la disminución. El biodiesel obtenido (Fig. 8) se analizó con una técnica de cromatografía gaseosa, por un grupo de investigadores del Departamento de Química de la UCLV, arrojando excelentes resultados y comprobando que la mezcla obtenida estaba constituida en su mayoría por etil-ésteres.



Fig. 7. Alcoholes de alto peso molecular.



Fig. 8. Biodiesel de cera de cachaza

### **Conclusiones.**

1. Resulta muy atractivo utilizar la cera presente en la cachaza para la producción de biodiesel, debido a que esta constituye un residuo de la industria azucarera, a su gran disponibilidad, y al bajo costo de esta fuente de materias primas; el empleo de esta materia prima permite la obtención de un coproducto de alto valor agregado: los alcoholes de alto peso molecular. Además el empleo del alcohol etílico extrafino en la reacción presenta varias ventajas como son la utilización de otro recurso renovable obtenido generalmente como un coproducto de la Industria del azúcar, las diferentes propiedades que le confiere al biodiesel, la alta toxicidad del metanol, y el menor costo del etanol frente al metanol.
2. El proceso de extracción de la cera cuando se lleva a cabo en dos etapas, permite un ahorro de solvente, así como ventajas desde el punto de vista energético.
3. Para la conversión de la cera de cachaza a biodiesel es posible emplear el método de catálisis básica, debido a que la materia prima no tiene un porcentaje elevado de ácidos grasos libres y se puede utilizar este método sin dificultades y logrando valores adecuados de conversión.
4. Se obtiene una metodología para la obtención a nivel de laboratorio de biodiesel con catálisis básica a partir de cera de cachaza y etanol extrafino.
5. Se demuestra que es posible obtener la misma cantidad de biodiesel trabajando con menos materia prima inicial, mejorando los resultados obtenidos en el laboratorio.

6. Es posible la obtención de un biocombustible alternativo de forma sostenible, económicamente factible y ambientalmente compatible; sin comprometer la producción de alimentos ni de cultivos para los mismos, reutilizando un residuo de la industria azucarera.

#### **Bibliografía consultada.**

1. Bouaid, A., Martínez, M. y Aracil, J. “A comparative study of the production of ethyl esters from vegetable oils as a biodiesel fuel optimization by factorial design” en *Chemical Engineering Journal*, 134, 2007, 93-99.
2. Brewster, R. Q. y McEwen, W. E. “Química orgánica”, Editorial Médico Quirúrgica, Buenos Aires, 1963.
3. Canoira, L., Alcántara, R., y Carrasco, J. “Biodiesel from Jojoba oil-wax: Transesterification with methanol and properties as a fuel” en *Biomass and Bioenergy*, 30, 76-81, 2006.
4. Fukuda, H., Kondo, A. y Noda, H. “Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils. Review” en *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 92, 2001, 405-416.
5. Hyprotech Ltd. HYSYS.PLANT 2.2 documentation.
6. Knothe, G., Dunn, R. y Bagby, M. “Biodiesel: The Use of Vegetable Oils and Their Derivatives as Alternative Diesel Fuels” en *Bioresource Technology*, 59, 2002, 1–16.
7. Ley, N. “Contribución a los métodos de asimilar tecnologías, aplicado a un caso de producción de biocombustibles”. Tesis Doctoral, Santa Clara, Dpto de Ing. Química, UCLV, 2006.
8. Marchetti, J., Miguel, V. y Errazu, A. “Possible methods for biodiesel production” en *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11, 2007, 1300-1311.
9. Martínez, M. “Utilización de aceites Vegetales usados para la Obtención de biodiesel”. Laboratorio de Procesos Químicos y Bioquímicos Integrados. Universidad Complutense de Madrid, 2003.
10. Meher, L., Vidya, D. y Naik, S. “Technical aspects of biodiesel production by transesterification-a review” en *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 10, 2004, 248-268.
11. Software Hysys v. 3.2. 2000.
12. Vera, M. “Proceso de extracción de fitoesteroles y alcoholes de alto peso molecular a partir de la fracción aceite y la cachaza de la caña de azúcar”. Facultad de Química - Farmacia, UCLV, 1999.
13. Villanueva, G. “Aspectos fundamentales acerca de las operaciones de extracción.” Centro de Análisis de Procesos, UCLV, 1991.
14. Villanueva, G. “Estudio de la obtención de la cera de cachaza y su caracterización”. Centro de Análisis de Procesos, UCLV, 2000.
15. Wenzel, B., Tait, M. y Kroumov, A. “Modelling Chemical Kinetics of Soybean Oil Transesterification Process for Biodiesel Production: An Analysis of Molar Ratio between Alcohol and Soybean Oil Temperature Changes on the Process Conversion Rate” en *Bioautomation*, 5, 2006, 13-22.
16. Zhang, Y., Dube, M.A., McLean, D.D. y Kates, M. “Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment” en *Bioresource Technology*, 89, 2003, 1–16.